



JP2001072878

Biblio Page 1

esp@cenet



POLYMER ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE USING THE SAME

Patent Number: JP2001072878
Publication date: 2001-03-21
Inventor(s): NISHIURA MASAHIITO;; KONO MICHIIYUKI;; WATANABE MASAYOSHI
Applicant(s): DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2001072878
Application Number: JP19990248890 19990902
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L101/12; C08K5/55; C08L71/00; C08L71/02; H01B1/06; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer electrolyte increasing the dissociation ratio of an electrolytic salt, enabling the transference number of a charge carrier ion to be increased, useful for an electrochemical device by comprising an electrolytic salt and a polymer compound capable of forming a complex with the salt, and adding a compound having boron atom in the structure.

SOLUTION: This polymer electrolyte is obtained by comprising (A) an electrolytic salt preferably LiBF₄ or the like and (B) a polymer compound (preferably, polyalkylene oxide or the like) forming a complex with the component A, and then adding (C) a compound or the like (e.g. a compound of formula II or the like) having boron atoms in the structure preferably a compound of formula I (R₁₁ to R₁₆ are each H, a halogen or the like; R_a is a functional group having at least three parts capable of bonding with boron atoms). This electrolyte preferably includes a nonaqueous solution (preferably, lactone or the like). The preferable concentration of the component A is 0.2-6 mole/kg and the preferable molar ratio of the component C and A is 0.1:100 to 300:100.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-72878

(P2001-72878A)

(43) 公開日 平成13年3月21日(2001.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/55		C 0 8 K 5/55	5 G 3 0 1
C 0 8 L 71/00		C 0 8 L 71/00	A 5 H 0 2 9
71/02		71/02	
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-248890

(22) 出願日 平成11年9月2日(1999.9.2)

(71) 出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72) 発明者 西浦 聖人

神奈川県横浜市旭区都岡町3-1 ふじビル3階301号

(72) 発明者 河野 通之

大阪府寝屋川市香里本通町14-1

(72) 発明者 渡辺 正義

神奈川県横浜市西区老松町30-3-401

(74) 代理人 100059225

弁理士 蔦田 瑋子 (外1名)

最終頁に続く

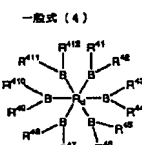
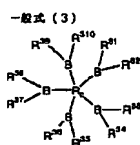
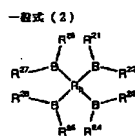
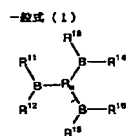
(54) 【発明の名称】 高分子電解質及びこれを用いてなる電気化学デバイス

(57) 【要約】

【課題】 電荷キャリアイオンの輸率向上が可能な高分子電解質及びこれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 電解質塩及び該電解質塩と複合体を形成する高分子化合物からなる高分子電解質において、好ましくは次の一般式(1)～(4)で表される化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上のホウ素原子を構造中に有する化合物を含有するものとする。

【化1】



R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R

31, R³², R³³, R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁷, R38, R³⁹, R³¹⁰, R⁴¹, R⁴², R⁴³, R⁴⁴,R⁴⁵, R⁴⁶, R⁴⁷, R⁴⁸, R⁴⁹, R⁴¹⁰, R411, R⁴¹²は、各々水素原子、ハロゲン原子、1

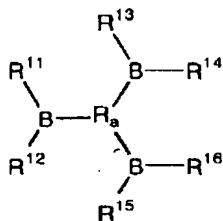
価の基、又は互いに結合して環を形成している基を示

す。Ra、Rb、Rc、Rdは、同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基を示す。

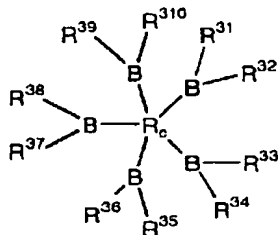
【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質塩及び該電解質塩と複合体を形成する高分子化合物からなる高分子電解質であって、ホウ素原子を構造中に有する化合物が添加されてなることを特徴とする高分子電解質。

一般式(1)



一般式(3)



式(1)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、式(2)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、式(3)中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、及び式(4)中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{410} 、 R^{411} 、 R^{412} は、それぞれ互いに同一であっても異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を示し、あるいは、互いに結合して環を形成しているものとする。式(1)中、 R_a は少なくとも3つの同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基を示し、式(2)中、 R_b は少なくとも4つの同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基を示し、式(3)中、 R_c は少なくとも5つの同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基を示し、式(4)中、 R_d は少なくとも6つの同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基を示す。

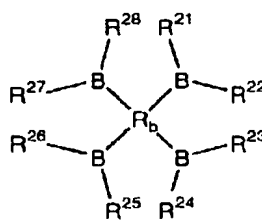
【請求項3】 非水溶媒をさらに含有してなることを特徴とする、請求項1又は2に記載の高分子電解質。

【請求項4】 前記 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{410} 、 R^{411} 、 R^{412} で示される基が、アルキル基、アリール基、及びこれらのフッ素置換誘導体からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項2又は3に記載の高分子電解質。

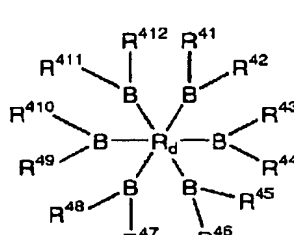
【請求項2】 前記ホウ素原子を構造中に有する化合物が、次の一般式(1)～(4)で表される化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項1に記載の高分子電解質。

【化1】

一般式(2)



一般式(4)



【請求項5】 前記高分子化合物が、ポリアルキレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミン、ポリイミド、ポリウレタン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、これらの誘導体、これらの共重合体、またはこれらの架橋体からなることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の高分子電解質。

【請求項6】 前記高分子化合物が、ポリアルキレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、これらの誘導体、これらの共重合体、またはこれらの架橋体からなることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の高分子電解質。

【請求項7】 前記電解質塩が金属塩であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の高分子電解質。

【請求項8】 前記金属塩がリチウム塩であることを特徴とする、請求項7に記載の高分子電解質。

【請求項9】 前記リチウム塩が、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、およびこれらの誘導体等からなる群より選ばれた1種または2種以上であることを特徴とする、請求項8に記載の高分子電解質。

【請求項10】 前記非水溶媒が非プロトン性溶媒であることを特徴とする、請求項3～9のいずれか1項に記載の高分子電解質。

【請求項11】 前記非プロトン性溶媒が、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、および

ジオキソラン類からなる群から選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項10に記載の高分子電解質。

【請求項12】 前記ホウ素原子を構造中に有する化合物と電解質塩のモル比が、0.1:100~300:100であることを特徴とする、請求項1~11に記載の高分子電解質。

【請求項13】 請求項1~12のいずれか1項に記載の高分子電解質を用いてなる電気化学デバイス。

【請求項14】 正極と負極が、請求項1~12のいずれか1項に記載の高分子電解質を介して接合されてなる電池。

【請求項15】 前記正極がリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物からなり、負極がリチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な化合物からなることを特徴とする、請求項14に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホウ素原子を構造中に有する化合物を添加剤として用いることによって電荷キャリアイオンの輸率向上を可能にした高分子電解質及びこれを用いた電気化学デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】高電圧・高容量の電池の開発に伴い、様々な系の高分子電解質が数多く提案されている。しかし、高分子電解質は、水系電解質と比較して、イオン伝導度が一桁以上低く、また、例えばポリエチレングリコールを用いた高分子電解質は、電荷キャリアイオンの移動及び輸率が低いといった欠点があり、種々の手法を用いて改善の試みが為されている。

【0003】一方、非水電解質を電池系に適用した場合、充放電効率やサイクル特性の低さが問題となっており、これらの改良を目的として、電解液の溶媒組成や支持塩の種類の検討や、また、非水電解質に添加剤を加え

た系の検討がなされている。例えば、特開平11-3728号では、リチウムを可逆的に吸蔵放出可能な材料を含む正極と負極、リチウム塩を含む非水電解液、及びセパレーターから成る非水電解液二次電池において、電池内に少なくとも1種の有機ホウ素化合物を所定量含有させることが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、これら従来の技術においては、添加剤の有効濃度領域が狭い上、重量あたりの添加効果が小さいことが問題として挙げられる。

【0005】本発明は、上記に鑑みてなされたもので、電解質塩の解離度を高め、電荷キャリアイオンの輸率向上を可能にした高分子電解質であって、用いられる添加剤の有効濃度領域が広く、重量あたりの添加効果が大きい添加剤を含む高分子電解質、及びこれを用いた電気化学デバイスを提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、電解質塩の解離を促進し、かつ電荷キャリアイオンの対イオンを補足し動きにくくすることで電荷キャリアイオンの輸率をコントロールすることに想到し、ルイス酸である三価のホウ素原子を複数個構造中に有する化合物を添加剤として用いることが、上記課題を解決するための有効な手段であることを見出し、本発明を完成するに至った。

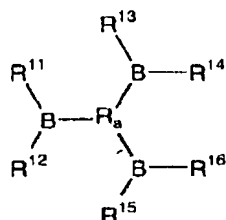
【0007】すなわち、本発明の高分子電解質は、電解質塩及び該電解質塩と複合体を形成する高分子化合物からなる高分子電解質であって、ホウ素原子を構造中に有する化合物が添加されてなるものとする（請求項1）。

【0008】上記ホウ素原子を構造中に有する化合物は、好ましくは次の一般式（1）～（4）で表される化合物からなる群より選ばれた1種又は2種以上とする。

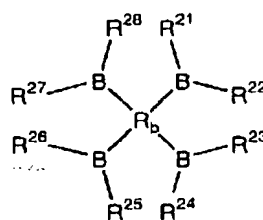
【0009】

【化2】

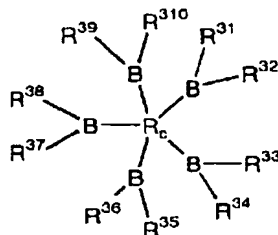
一般式(1)



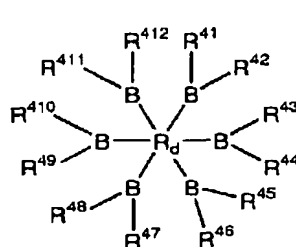
一般式(2)



一般式(3)



一般式(4)



式(1)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、式(2)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、式(3)中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{310} 、式(4)中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{410} 、 R^{411} 、 R^{412} は、それぞれ互いに同一であっても異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を表し、あるいは、互いに結合して環を形成しているものとする。

【0010】式(1)中、 R_a は少なくとも3つの同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基を示し、式(2)中、 R_b は少なくとも4つの同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基を示し、式(3)中、 R_c は少なくとも5つの同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基を示し、式(4)中、 R_d は少なくとも6つの同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基を示す。

【0011】上記高分子電解質には、非水溶媒をさらに含有させることができる(請求項3)。

【0012】上記一般式(1)～(4)中の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{310} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{410} 、 R^{411} 、及び R^{412} は、好ましくは、アルキル基、アリール基、及びこれらのフッ素置換誘導体からなる群より選ばれた1種又は2種以上とする(請求項4)。

【0013】また、高分子化合物は、ポリアルキレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミン、ポリイミド、ポリウレタン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、これらの誘導体、これらの共重合

体、またはこれらの架橋体からなるものとする(請求項5)。あるいは、ポリアルキレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、これらの誘導体、これらの共重合体、またはこれらの架橋体からなるものとする(請求項6)。

【0014】電解質塩は、好ましくは金属塩とし(請求項7)、より好ましくはリチウム塩とし(請求項8)、具体的には $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiCl$ 、 LiF 、 $LiBr$ 、 LiI 、およびこれらの誘導体等からなる群より選ばれた1種または2種以上を用いることができる(請求項9)。

【0015】非水溶媒は、好ましくは非プロトン性(請求項10)とし、具体的には、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類からなる群から選ばれた1種又は2種以上を用いることができる(請求項11)。

【0016】上記ホウ素原子を構造中に有する化合物と電解質塩のモル比は、好ましくは0.1:100～300:100とする(請求項12)。

【0017】次に、本発明の電気化学デバイスは、上記のうちいずれかの高分子電解質を用いてなるものとする(請求項13)。

【0018】電気化学デバイスが電池であれば、正極と負極が、上記のうちいずれかの高分子電解質を介して接合されてなるものとする(請求項14)。その場合、正極はリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物からなり、負極はリチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な化合物からなるものとする(請求項15)。

【0019】

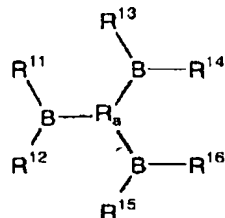
【発明の実施の形態】本発明の好ましい形態を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】本発明の高分子電解質は、上記したように、少なくとも一種のホウ素原子を構造中に有する化合物が添加されてなり、ホウ素原子を構造中に有する化合物は、次の一般式(1)～(4)で表すことができる。

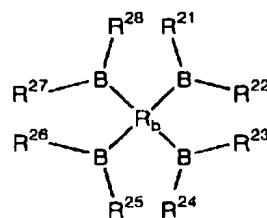
【0021】

【化3】

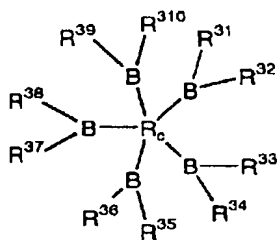
一般式(1)



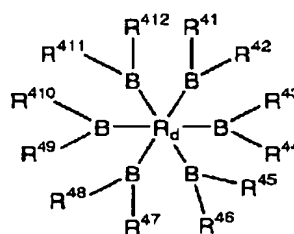
一般式(2)



一般式(3)



一般式(4)



【0022】式(1)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、式(2)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、式(3)中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、式(4)中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} は、それぞれ互いに同一であっても異なっても良く、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を示す。1価の基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アララルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、スルファモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、複素環基、 $-B(R^1)(R^2)$ 、 $-OB(R^1)(R^2)$ または $-OSi(R^1)(R^2)(R^3)$ が挙げられるが、中でも、アルキル基、アリール基、及びこれらのフッ素置換誘導体が好ましい。ここで、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を示し、1価の基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アララルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ヒドロキシ基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、ス

ルホニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、スルファモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、複素環基、及びこれらの誘導体が挙げられる。

【0023】また、上記式(1)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、式(2)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、式(3)中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、及び式(4)中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} は、互いに結合して環を形成していてもよく、この環は置換基を有していても良い。また、各基は置換可能な基によって置換されても良い。

【0024】式(1)中、 R_a で示される少なくとも3つの同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基の例としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシ安息香酸、ジアミノ安息香酸、トリプロモベンゼン残基等が挙げられる。

【0025】式(2)中、 R_b で示される少なくとも4つの同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基の例としては、ジグリセリン、ペンタエリトリール、テトラプロモベンゼン残基等が挙げられる。

【0026】式(3)中、 R_c で示される少なくとも5つ

の同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基の例としては、グルコース、モリン残基等が挙げられる。

【0027】式(4)中、Rdで示される少なくとも6つの同種あるいは異種のホウ素原子と結合可能な部位を含む基の例としては、ガラクトリク酸、ミリセチン残基等が挙げられる。

【0028】上記一般式(1)～(4)で示される化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

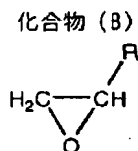
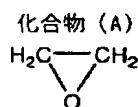
【0029】また、高分子化合物の例としては、ポリアルキレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミン、ポリイミド、ポリウレタン、ポリスルフィド、ポリフオ

スファゼン、ポリシロキサン、ポリアルキレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、それらの誘導体、それらの共重合体、またはそれらの架橋体からなる高分子化合物が挙げられる。

【0030】中でもアルキレンオキシド重合体、及び/またはその誘導体、及び/またはその架橋体からなる高分子化合物であることが好ましく、例えば次式で表される化合物(A)及び/または化合物(B)の重合体又は共重合体を用いることができる。

【0031】

【化4】



R'はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は

$\text{—CH}_2\text{O—[CH}_2\text{CH}_2\text{O—}]_r\text{—Ra}$ を示す。

rは0又は1以上の整数を示し、Raは、メチル基、エチル基、

プロピル基、又はブチル基を示す。

【0032】電解質塩としては、金属塩が好ましく、リチウム塩であることがより好ましい。

【0033】その例としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI およびこれらの誘導体等が挙げられ、これらリチウム塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】これら電解質塩の濃度は、 0.01mol/kg ～ 10mol/kg であり、好ましくは 0.2mol/kg ～ 6mol/kg である。

【0035】非水溶媒は非プロトン性溶媒であることが好ましく、その例としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類が挙げられる。これら非プロトン性溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0036】上記高分子化合物と非水溶媒の混合比は、重量比で $1/99$ ～ $99/1$ であり、好ましくは $5/95$ ～ $95/5$ であり、より好ましくは $10/90$ ～ $90/10$ である。

【0037】また、ホウ素原子を構造中に有する化合物と電解質塩のモル比は、好ましくは $0.1:100$ ～ 3

$00:100$ であり、より好ましくは $1:100$ ～ $200:100$ であり、さらに好ましくは $50:100$ ～ $100:100$ である。

【0038】本発明の電池は、正極と負極が上記のいずれかの高分子電解質を介して接合されてなるものである。

【0039】ここで正極には、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物が用いられ、その例としてはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、五酸化バナジウム等が挙げられる。

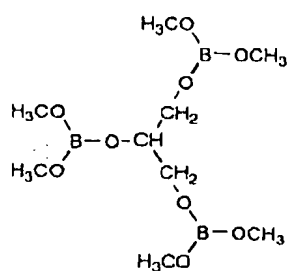
【0040】また、負極には、リチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な物質が用いられ、そのような物質の例としてはカーボン等が挙げられる。

【0041】以下に一般式(1)～(4)で表される化合物の具体例を示すが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

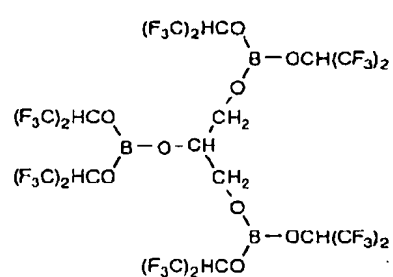
【0042】

【化5】

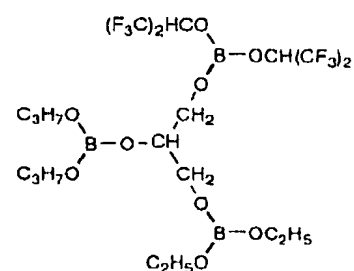
3Z-1



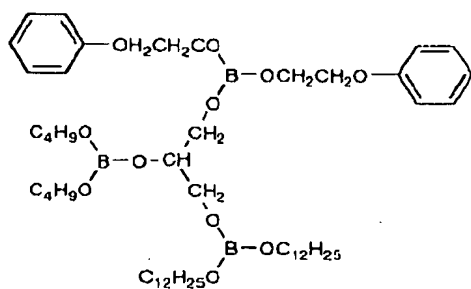
3Z-2



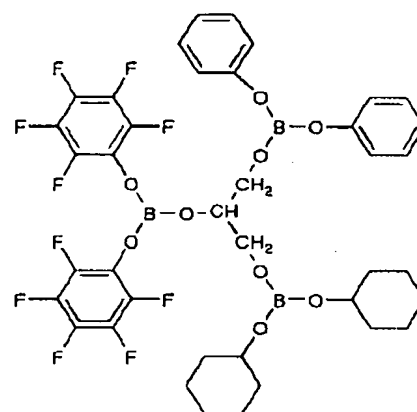
3Z-3



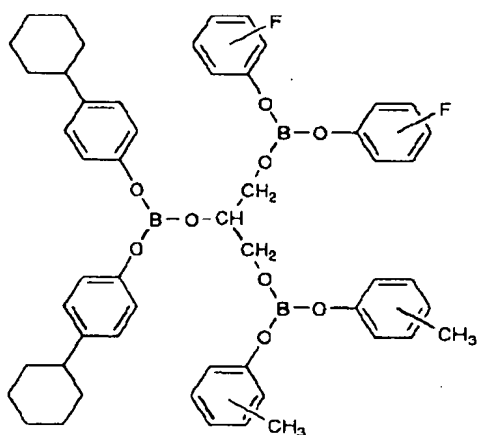
3Z-4



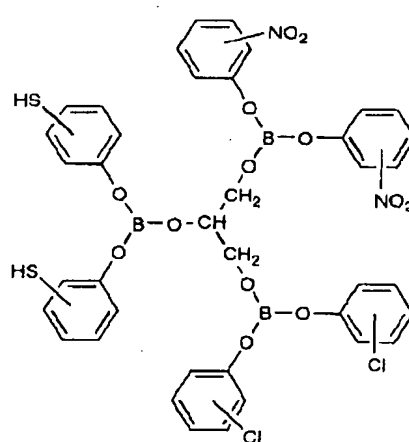
3Z-5



3Z-6



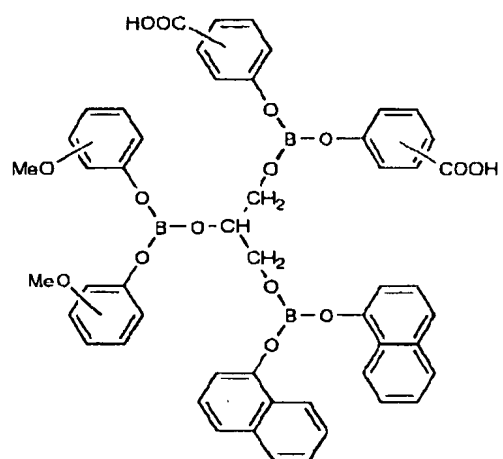
3Z-7



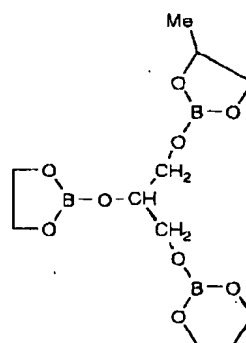
【0043】

【化6】

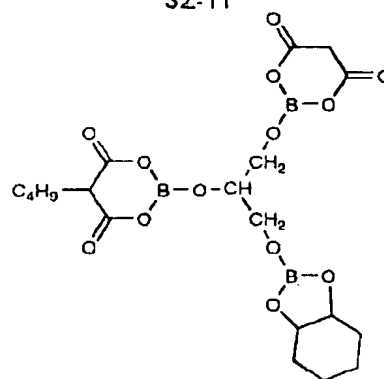
3Z-8



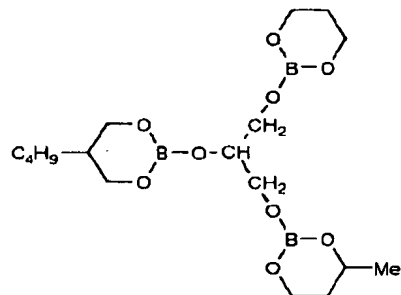
3Z-9



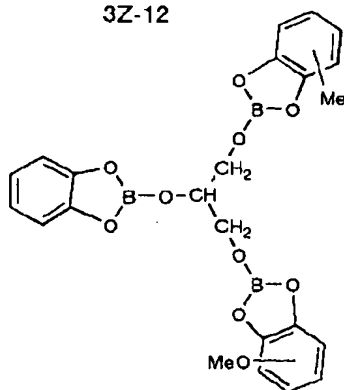
3Z-11



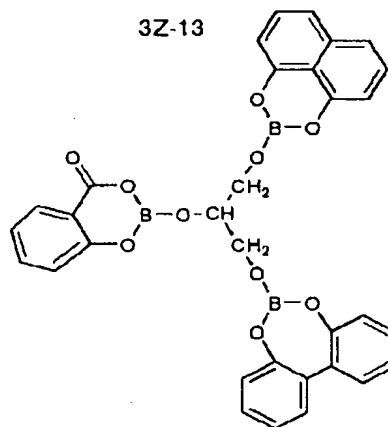
3Z-10



3Z-12

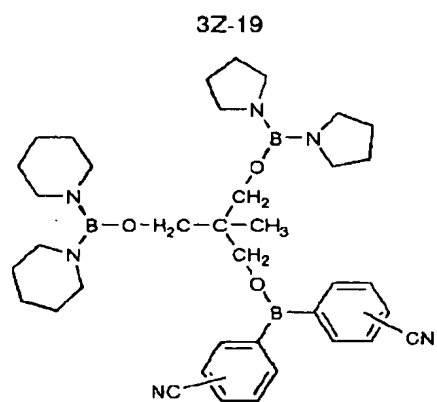
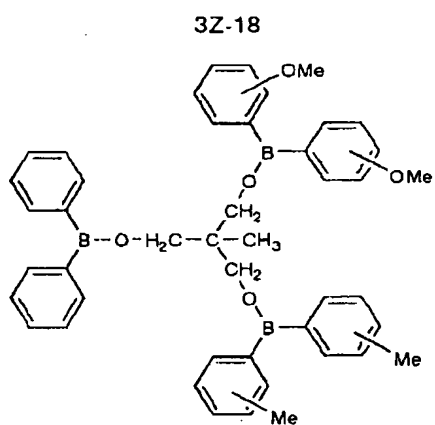
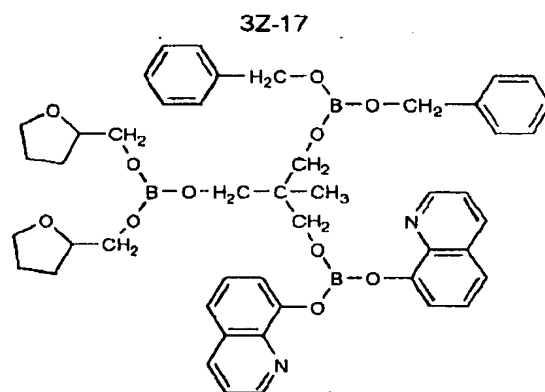
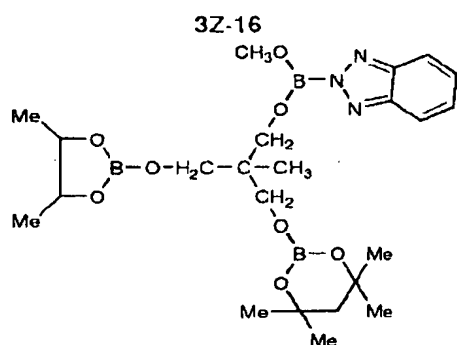
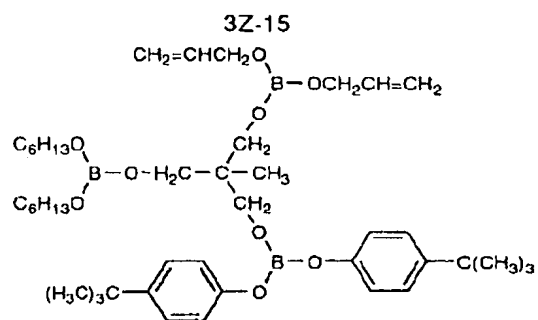
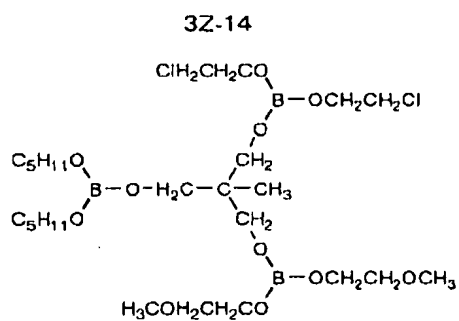


3Z-13



【0044】

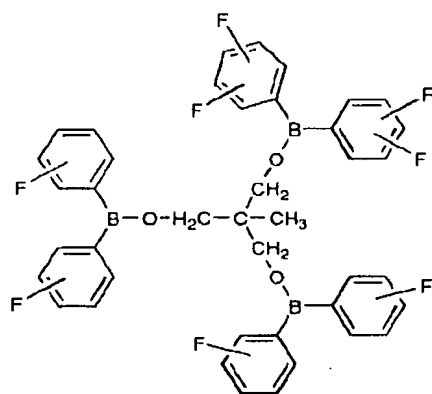
【化7】



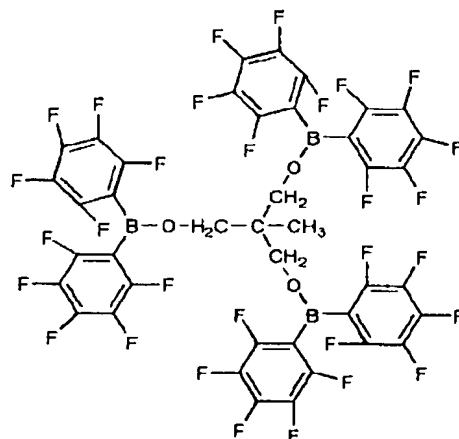
【0045】

【化8】

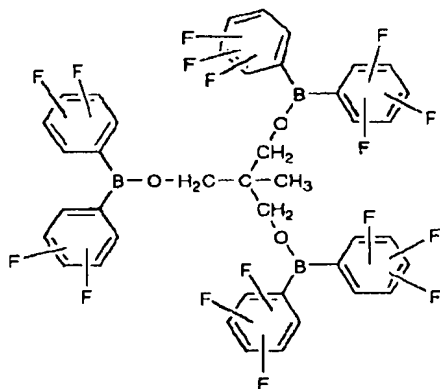
3Z-20



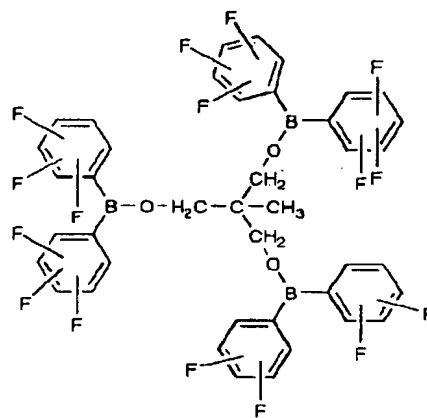
3Z-21



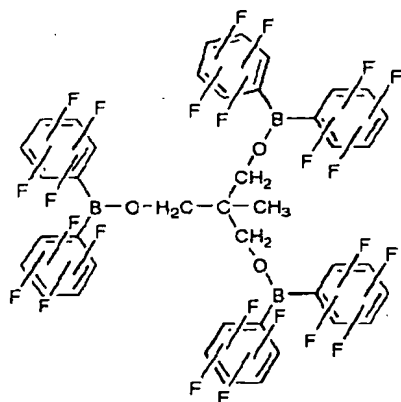
3Z-22



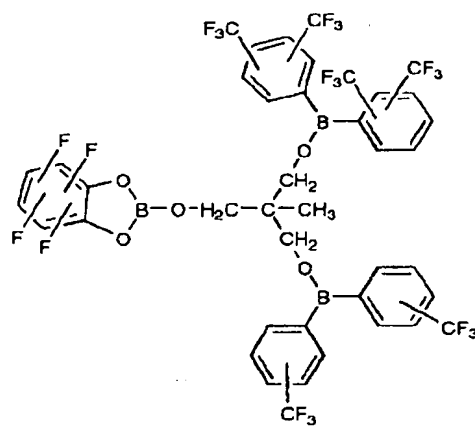
3Z-23



3Z-24

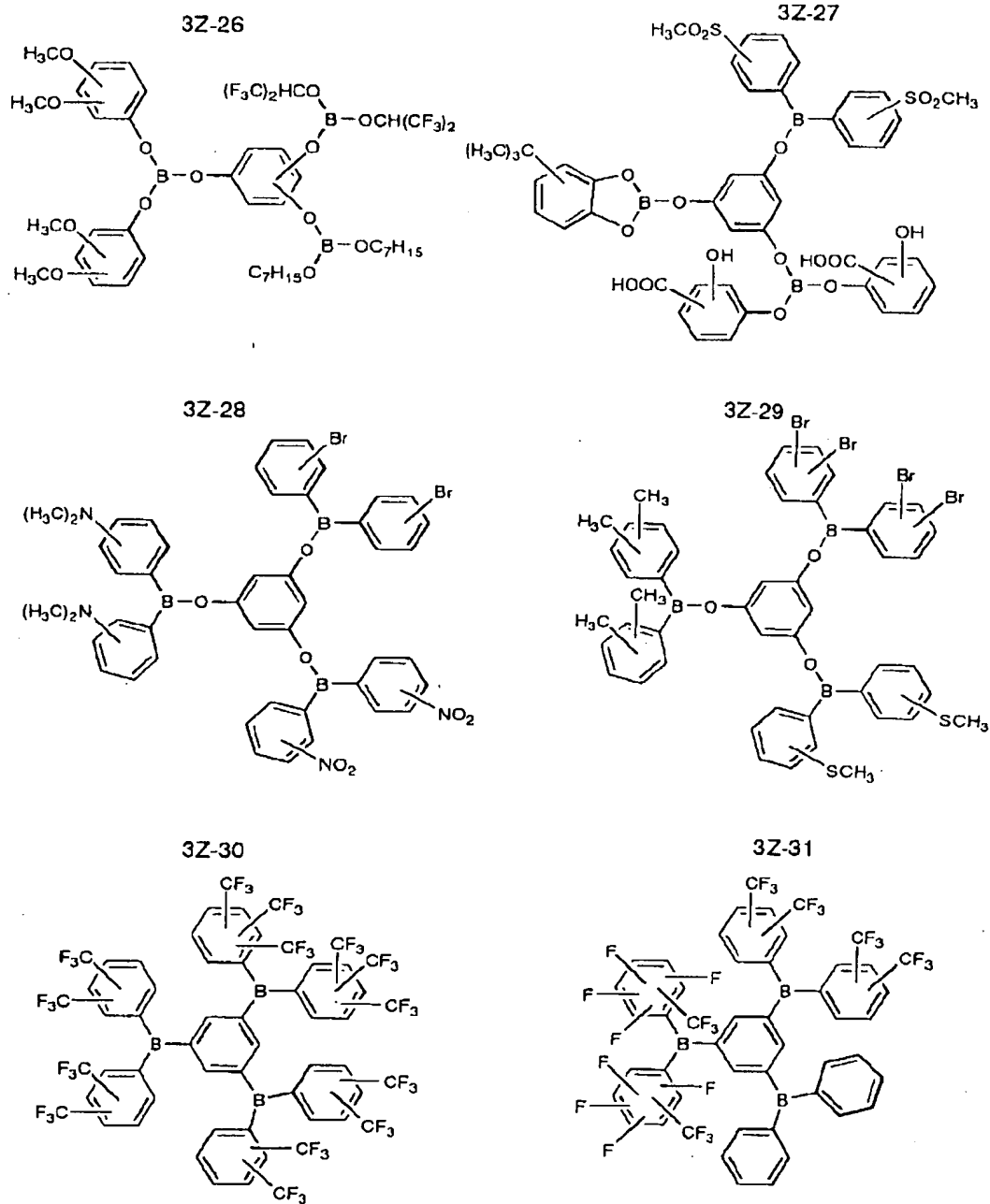


3Z-25



【0046】

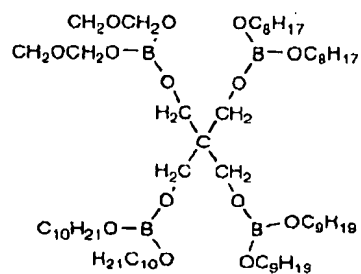
【化9】



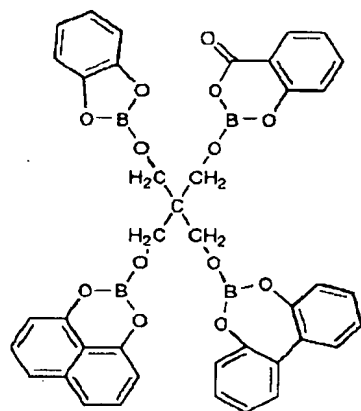
【0047】

【化10】

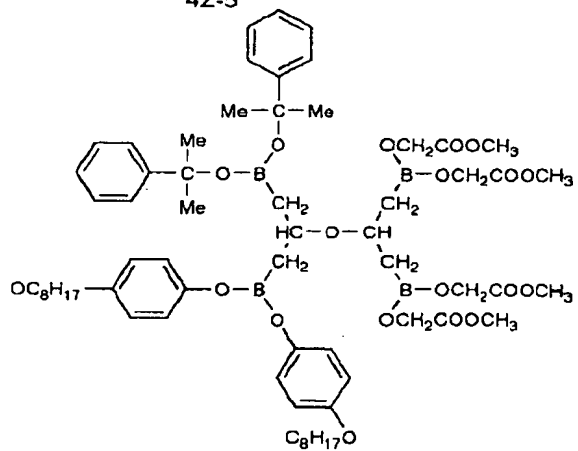
4Z-1



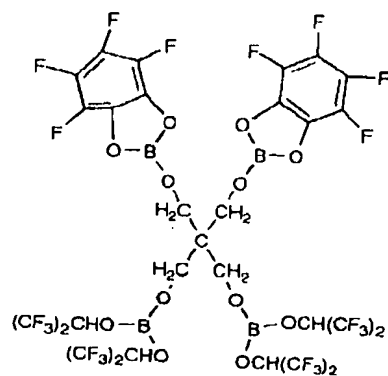
4Z-2



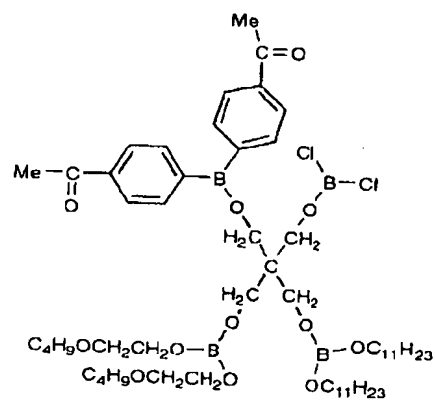
4Z-5



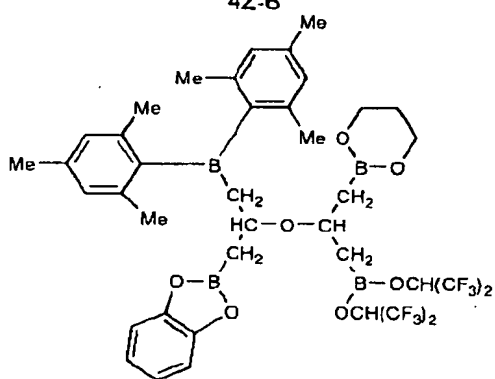
4Z-3



4Z-4



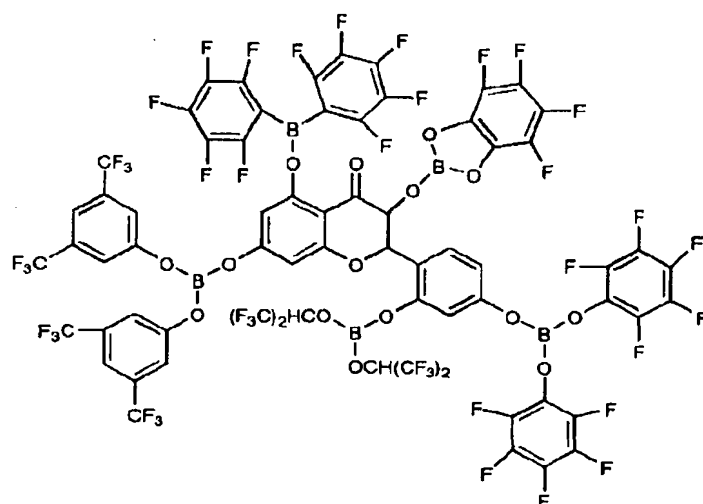
4Z-6



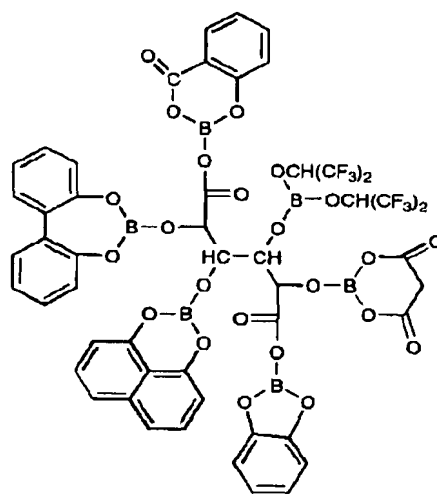
【0048】

【化11】

5Z-1



6Z-1



【0049】

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0051】モノマーの製造

モノマーA

出発物質エチレングリコールモノブチルエーテル1molに水酸化カリウム0.01molを加え攪拌しながら窒素置換を行った後、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。次いで120℃に昇温し、モノマーとしてエチレンオキサイド1molを用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート1.1molのメタノール溶液を添加し、減圧しながら50℃までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去した後、エピクロロ

ヒドリン1.2molを加え、4時間反応させた。反応終了後、吸着処理を行い、減圧脱水後濾過することにより目的物を得た。

【0052】モノマーB

出発物質としてエチレングリコールモノメチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド9molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0053】モノマーC

出発物質としてエチレングリコールモノプロピルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド2molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0054】モノマーD

出発物質としてエチレングリコールモノエチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド49molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0055】モノマーE

出発物質としてエチレングリコールモノメチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド1molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0056】高分子化合物前駆体B-1～B-10の製造**高分子化合物前駆体B-1**

出発物質エチレングリコール0.5molに水酸化カリウム0.01molを加え、攪拌しながら窒素置換し、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。次いで、120℃に昇温し、モノマーとしてエチレンオキサイド38000molを用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート1.1molのメタノール溶液を添加し、減圧しながら50℃までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去し、放冷後、トルエン1kgを添加し、アクリル酸クロライド1molを加えて4時間反応させた。酸・アルカリ吸着処理を行った後濾過し、減圧下トルエンを除去することで目的物を得た。

【0057】高分子化合物前駆体B-2

出発物質としてグリセリン0.33molを用い、プロピレンオキサイド28000molをモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりにメタクリル酸クロライドを用いた以外は高分子化合物前駆体B-1と同様にして目的物を得た。

【0058】高分子化合物前駆体B-3

出発物質としてジグリセリン0.25molを用い、エチレンオキサイド150molと1,2-エポキシヘキサン600molをモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化アリルを用いた以外は高分子化合物前駆体B-1と同様にして目的物を得た。

【0059】高分子化合物前駆体B-4

出発物質としてエチレングリコール0.5molを用い、エチレンオキサイド2molとブチレンオキサイド1molをモノマ

ーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化ビニルを用いた以外は高分子化合物前駆体B-1と同様にして目的物を得た。

【0060】高分子化合物前駆体B-5

出発物質としてグリセリン0.33molを用い、エチレンオキサイド150molと1,2-エポキシペンタン29molをモノマーとして用いた以外は高分子化合物前駆体B-1と同様にして目的物を得た。

【0061】高分子化合物前駆体B-6

モノマーA 600molをモノマーとして用いた以外は高分子化合物前駆体B-1と同様にして目的物を得た。

【0062】高分子化合物前駆体B-7

エチレンオキサイド50molとモノマーB 15molをモノマーとして用いた以外は高分子化合物前駆体B-2と同様にして目的物を得た。

【0063】高分子化合物前駆体B-8

エチレンオキサイド1molとモノマーC 1molをモノマーとして用いた以外は高分子化合物前駆体B-3と同様にして目的物を得た。

【0064】高分子化合物前駆体B-9

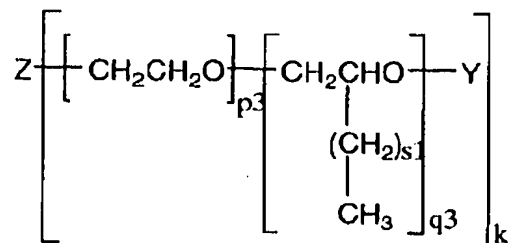
エチレンオキサイド1600molとモノマーD 400molをモノマーとして用いた以外は高分子化合物前駆体B-4と同様にして目的物を得た。

【0065】高分子化合物前駆体B-10

エチレンオキサイド126molとモノマーE 24molをモノマーとして用いた以外は高分子化合物前駆体B-5と同様にして目的物を得た。

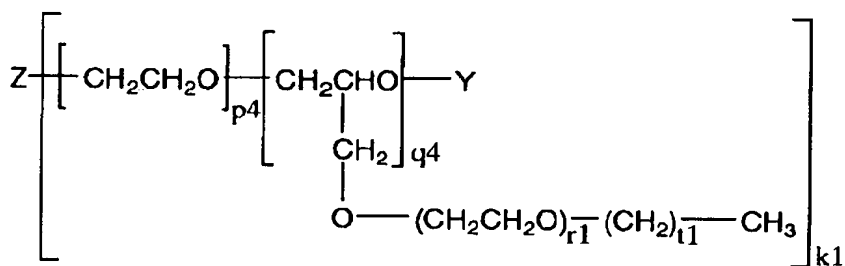
【0066】上記製造例により得られた高分子化合物前駆体B-1～B-10の構造は、次の表及び化学式に示す通りである。

【0067】**【化12】**



Zは活性水素残基

化合物	p3	q3	s1	Y	k
B-1	38000	0	0	アクリロイル基	2
B-2	0	28000	1	メタクロイル基	3
B-3	150	600	3	アリル基	4
B-4	2	1	1	ビニル基	2
B-5	150	29	0	アクリロイル基	3

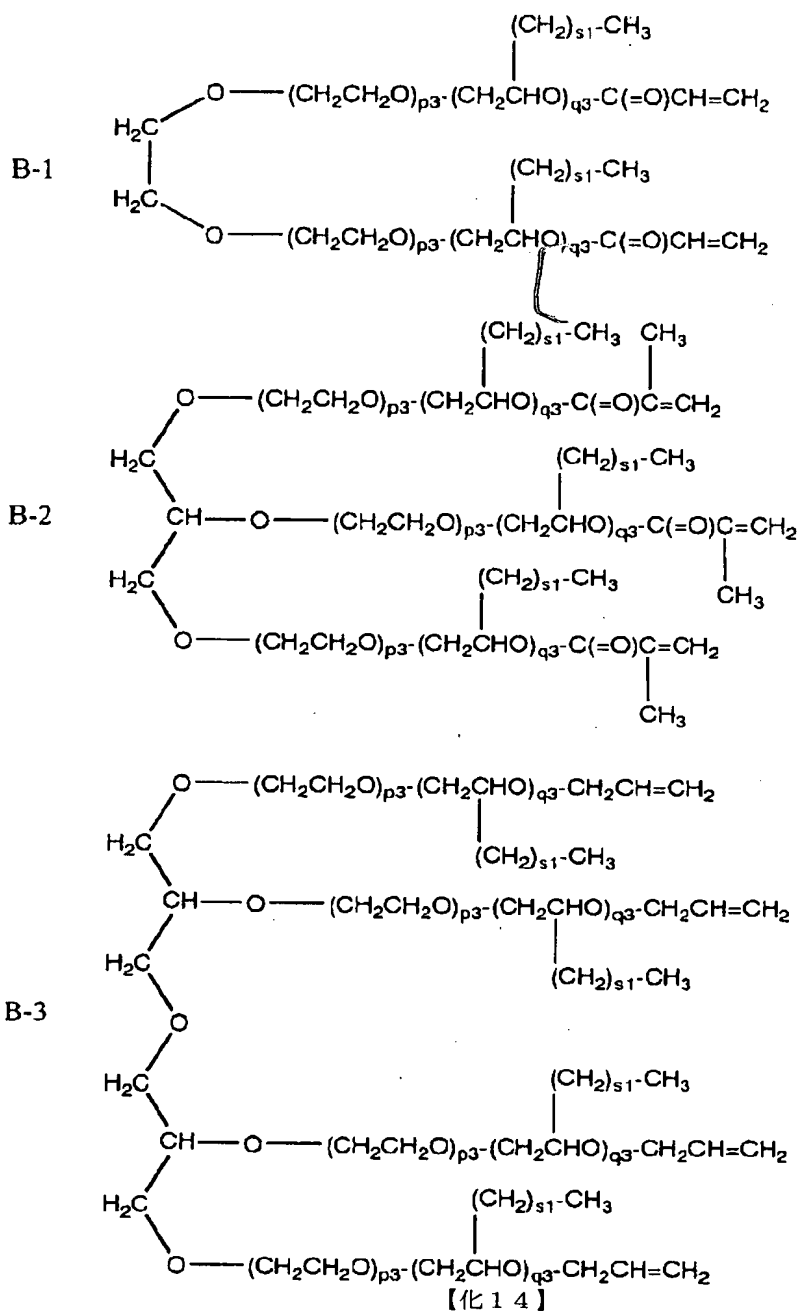


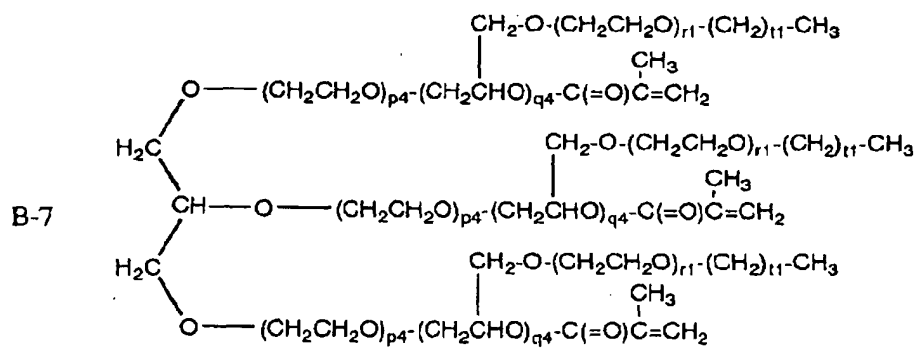
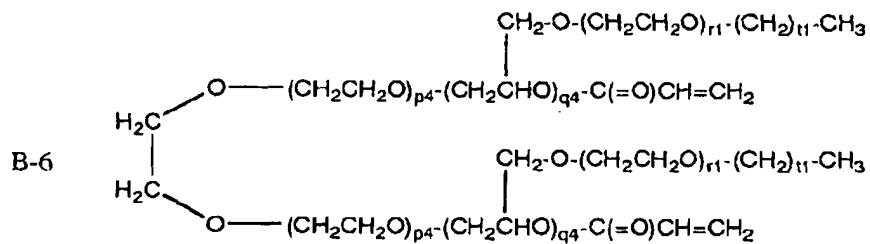
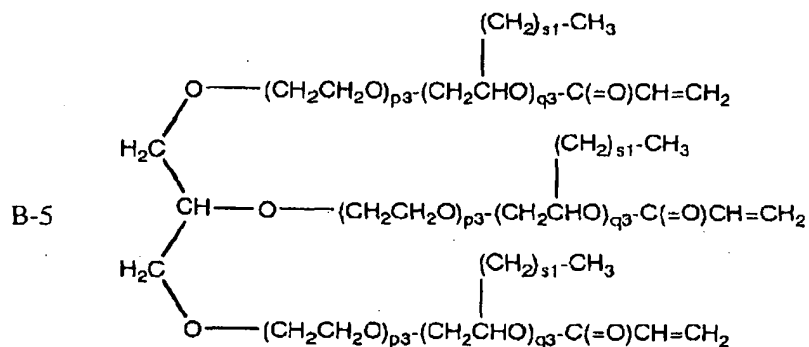
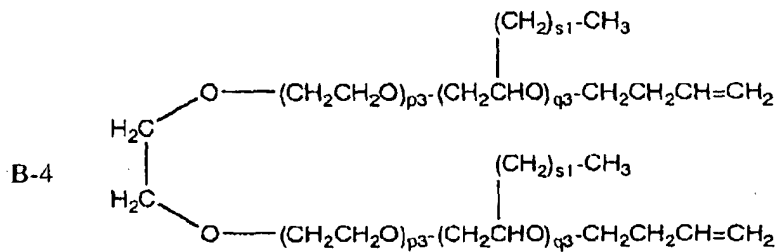
Zは活性水素残基

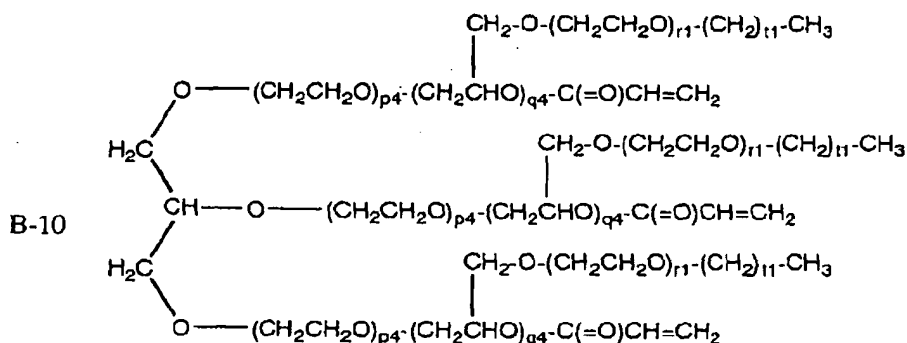
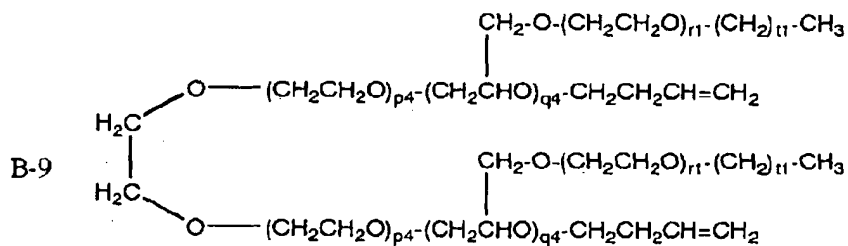
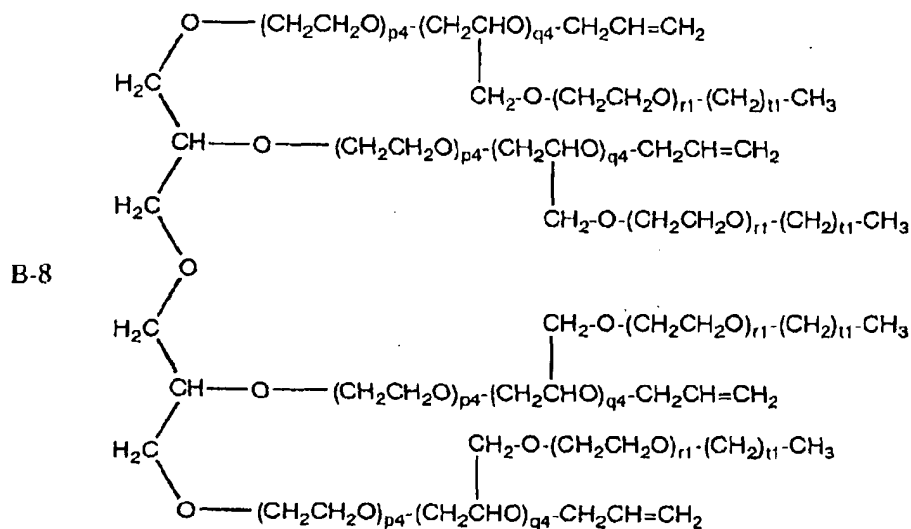
化合物	p4	q4	r1	t1	Y	k1
B-6	0	600	2	3	アクリロイル基	2
B-7	50	15	10	0	メタクロイル基	3
B-8	1	1	3	2	アリル基	4
B-9	1600	400	50	1	ビニル基	2
B-10	126	24	2	0	アクリロイル基	3

【0068】

【化13】







【0071】高分子電解質の製造

実施例1

高分子化合物前駆体B-1 1gに、上記式3Z-3で示される添加物1mol/kg、LiBF₄1mol/kg、γ-ブチロラクトン1.2g、光重合開始剤を加え、40℃で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、アルゴン雰囲気下紫外線照射することにより、厚さ500μmの高分子電解質を得た。

【0072】実施例2~12

高分子化合物前駆体、添加物、塩、非プロトン性溶媒の種類及び量として下表1にそれぞれ示したものを用いた以外は実施例1と同様にして高分子電解質を得た。

【0073】比較例1~3

高分子化合物前駆体、添加物、塩、非プロトン性溶媒の種類及び量として下表1にそれぞれ示したものを用いた以外は実施例1と同様にして高分子電解質を得た。

【0074】リチウムイオン輸率の測定

上記実施例及び比較例により得られた高分子電解質を直径13mmの円形に打ち抜き、同径のリチウム金属電極で挟み、直流分極法によりリチウムイオン輸率を測定した。結果を下表1に併せ示す。

【0075】

【表1】

実施例	添加物濃度(mol/kg)	高分子化合物前駆体	塩濃度(mol/kg)	非プロトン性溶媒	リチウムイオン輸率
1	3Z-3	1	LiBF ₄	GBL 1.2g	0.84
2	3Z-13	0.03	LiPF ₆	—	0.75
3	4Z-3	0.05	LiClO ₄	—	0.84
4	5Z-1	0.01	LiAsF ₆	—	0.76
5	6Z-1	0.005	LiCF ₃ SO ₃	—	0.83
6	3Z-3	0.05	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	—	0.81
7	3Z-13	2	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	—	0.79
8	4Z-3	8	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	—	0.79
9	5Z-1	0.005	LiCl	—	0.77
10	6Z-1	0.03	LiF	EC 9.5g, DO 9.5g	0.82
11	3Z-3	0.3	LiBr	EC 0.3g, SL 0.3g	0.80
12	3Z-13	6	LiI	EC 1g, DME 2g	0.82
比較例					
1	4Z-3	0.001	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	—	0.61
2	5Z-1	15	LiCl	—	測定不能
3	未添加	—	LiBF ₄	—	0.12

※EC:エチレンカーボネート, GBL:γ-ブチロラクトン, DO:1,3-ジオキソラン
DME:1,2-ジメトキシエタン, SL:スルホラン

【0076】

【発明の効果】本発明の高分子電解質によれば、ルイス酸である三価のホウ素原子を複数個構造中に有する化合物を添加剤として用いることで、電解質塩の解離が促進され、その結果電荷キャリアイオンの輸率向上が可能と

なる。しかも単位重量あたりの添加効果が大きいので大幅な輸率向上が可能で、添加剤の有効濃度領域も広い。

【0077】従って、これを用いることにより、従来のものよりさらに高電圧・高容量の電池を得ることが可能になる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B

F ターム (参考) 4J002 BD141 BD161 BG051 BG091
CF001 CH021 CK021 CM011
CM041 CN021 CP031 CQ011
DD037 DD057 DD087 DG017
DH007 DK007 EY016 GQ00
5G301 CA16 CA30 CD01
5H029 AJ02 AK03 AL12 AM03 AM04
AM07 AM16 EJ14